

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-053407

(43)Date of publication of application : 24.02.1998

(51)Int.Cl.

C01B 31/04

C08K 3/04

C08K 9/02

C08L101/00

C09C 1/46

C09C 3/06

(21)Application number : 08-206298

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.08.1996

(72)Inventor : NISHIDA TATSUYA
FUJITA ATSUSHI

(54) FILLER MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a filler material excellent in electroconductivity by grinding expanded graphite or a molded form thereof and by coating the resultant powder with a specified amount of greater of a metal.

SOLUTION: First, natural flaky graphite is treated with a mixture of concentrated sulfuric acid and concentrated nitride acid to form a graphite interlaminar compound which, in turn, is treated under heating up to about 1.000° C to prepare expanded graphite. Secondly, the expanded graphite or a molded form thereof about 0.05-0.8g/cm³ in bulk density of ground into powder about 0.1-0.5g/cm³ in bulk density and about ≤350μm in average particle size. Subsequently, the surface of the expanded graphite powder is coated with ≥25 (pref. ≥35)wt.%, based on the powder, of at least one kind of electroconductive metal such as copper, nickel and/or silver by nonelectrolytic plating, thus obtaining the objective filler material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-53407

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/04	1 0 1		C 0 1 B 31/04	1 0 1 B
C 0 8 K 3/04	K A B		C 0 8 K 3/04	K A B
9/02	K C N		9/02	K C N
C 0 8 L 101/00			C 0 8 L 101/00	
C 0 9 C 1/46	P B D		C 0 9 C 1/46	P B D
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-206298

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月6日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 西田 達也

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立
化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 藤田 淳

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立
化成工業株式会社山崎工場内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 フィラー材の製造法及び該製造法で得られたフィラー材

(57) 【要約】

【課題】 少量の添加で有効な特性付与効果（導電性、熱伝導性等に優れること）が期待できるフィラー材の製造法を提供する。

【解決手段】 膨張黒鉛の表面に該膨張黒鉛に対して金属を25重量%以上被覆するフィラー材の製造法及び膨張黒鉛又はその成形体を粉碎し、次いでこの粉碎粉の表面に該粉碎粉に対して金属を25重量%以上被覆するフィラー材の製造法並びに上記の製造法で得られたフィラー材。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 膨張黒鉛の表面に該膨張黒鉛に対して金属を 25 重量%以上被覆することを特徴とするフィラー材の製造法。

【請求項 2】 膨張黒鉛又はその成形体を粉砕し、次いでこの粉砕粉の表面に該粉砕粉に対して金属を 25 重量%以上被覆することを特徴とするフィラー材の製造法。

【請求項 3】 金属が、銅、ニッケル、銀であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のフィラー材の製造法。

【請求項 4】 請求項 1、2 又は 3 記載の製造法で得られたフィラー材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチック、無機材料等に配合して、導電性、熱伝導性等を得るために好適なフィラー材の製造法及び該製造法で得られたフィラー材に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチック、無機材料等に導電性、熱伝導性等を付与するためには、宮内信乃助著、技術情報協会出版の「導電性フィラーの開発と応用」に記載されているように、一般に金属、黒鉛、カーボンブラック等の粒子をフィラーとして配合することにより達せられる。しかし、フィラーの配合量が多くなるとマトリックス本来の性能が消失する傾向があり、フィラーとして最も重要な性能は、マトリックス材料に少量の添加で、有効な特性付与効果が得られることである。このためには、フィラーそのものの特性が優れていることに加え、マトリックス材料内部でフィラー粒子同士が接触し易い状態となることが望ましい。フィラー粒子同士が接触し易いようにするにはフィラー粒子の形状は、球状よりもアスペクト比が大きい形状、即ち鱗片状、薄片状、繊維状等の形状であることが望ましく、加えて粒子の密度についても低密度であることが好ましい。

【0003】金属は、優れた導電性、熱伝導性を有しており、この点から金属粒子はフィラーとして有望な材料であるが、一般に金属粒子は、嵩密度が他の材料に比較して大きく、また粒子形状も球状に近い場合マトリックス材料に添加した場合、有効な導電性、熱伝導性を得るためにはマトリックス材料に対して通常 30 重量%以上の大量の配合量が必要となる。また配合の際、マトリックス材料となるプラスチック、無機材料等に比較し、密度が大きく相違するためマトリックス材料中に均一に分散することが難しい。これらの点から、黒鉛やカーボンブラックは、粒子そのものの導電性、熱伝導性は金属に及ばないが、粒子形状（黒鉛は鱗片状、カーボンブラックは二次粒子の凝集体）や低嵩密度の点から金属に比べ有効な特性付与効果が期待できる。

【0004】しかしながら、カーボンブラックは熱伝導性が乏しく、また通常一次粒子形状が $1\mu\text{m}$ 以下で微粒

であるため取扱いが悪いという欠点がある。一方、黒鉛はその粒子形状、嵩密度から特性付与効果がカーボンブラックには及ばず一般に実用化できる導電性、熱伝導性を得るためには、マトリックス材料に対して 20 重量%以上の配合量が必要となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】請求項 1 及び 2 記載の発明は、少量の添加で有効な特性付与効果（導電性、熱伝導性等に優れること）が期待できるフィラー材の製造法を提供するものである。請求項 3 記載の発明は、請求項 1 又は 2 記載の効果に加えて、特に導電性、熱伝導性に優れるフィラー材の製造法を提供するものである。請求項 4 記載の発明は、少量の添加で有効な特性付与効果（導電性、熱伝導性等に優れること）が期待できるフィラー材を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、膨張黒鉛の表面に該膨張黒鉛に対して金属を 25 重量%以上被覆することを特徴とするフィラー材の製造法に関する。また、本発明は、膨張黒鉛又はその成形体を粉砕し、次いでこの粉砕粉の表面に該粉砕粉に対して金属を 25 重量%以上被覆することを特徴とするフィラー材の製造法に関する。また、本発明は、このフィラー材の製造法において、金属が、銅、ニッケル、銀であることを特徴とするフィラー材の製造法に関する。さらに、本発明は、上記の製造法で得られたフィラー材に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる膨張黒鉛は、特に制限はなく公知の方法で得られるもので、例えば天然黒鉛、キッシュ黒鉛等の結晶の発達した黒鉛を、酸化剤の存在化で濃硫酸と反応させて得た黒鉛層間化合物を、 1000°C 以上の高温で加熱して得られたものが用いられる。

【0008】本発明になるフィラー材は、膨張黒鉛の表面に該膨張黒鉛に対して金属を 25 重量%以上被覆したもので有効な特性付与効果が期待できるが、膨張黒鉛又はその成形体を粉砕し、この粉砕粉の表面に該粉砕粉に対して金属を 25 重量%以上被覆したものをを用いることが取扱い性の点から好ましい。なお上記の粉砕粉は、嵩密度が $0.1 \sim 0.5\text{g/cm}^3$ の範囲であることが金属をくまなく被覆でき、金属の密着性に優れるので好ましい。

【0009】また、粉砕粉を得るのに膨張黒鉛そのものを粉砕してもよいが、作業性、効率の面から膨張黒鉛を、嵩密度が $0.05 \sim 1.8\text{g/cm}^3$ の範囲になるように成形した成形体を粉砕することが好ましい。膨張黒鉛又はその成形体を粉砕する方法については特に制限はないが、ジェットミルなどの衝撃式の粉砕機で粉砕することが好ましい。粉砕後の平均粒径は、 $1000\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $500\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 350μ

m以下がさらに好ましい。1000 μ mを超えるとマトリックス材料に配合した場合、表面外観に粒子の残影を生じさせ易くなる傾向がある。なお粒径の下限は特に制限はないが、0.5 μ m程度までが作業性の面から好ましい。

【0010】本発明において、被覆する金属としては、銅、ニッケル、銀等の導電性、熱伝導性に優れ、かつ酸化による性状変化の少ない金属の一種以上が好ましい。被覆する方法については特に制限はなく、メッキ法で被覆することが好ましく、特に無電解メッキ法で被覆することが好ましい。また、金属の被覆量は、膨張黒鉛（粉砕していないもの）、膨張黒鉛又はその成形体を粉砕した粉砕粉に対して25重量%以上、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは35重量%以上とされ、25重量%未満であると良好な導電性、熱伝導性が得られにくく、酸化により性状変化が生じ易いという欠点が生じる。上限については特に制限はないが、マトリックス材料に少量の添加で、有効な特性付与効果が得られるという点で75重量%までが好ましい。

【0011】

【実施例】以下本発明の実施例を説明する。

実施例1

中国産天然鱗状黒鉛を濃硫酸と濃硝酸との混液で処理して黒鉛層間化合物を得、次いでこれを1000℃まで加熱処理して、比容積が200cc/gの膨張黒鉛を作製した。この膨張黒鉛をロールにより連続加圧して嵩密度が0.5g/cm³の膨張黒鉛成形体を得た。この成形体を衝撃式粉砕機（ホソカワミクロン（株）製、ピクトリーミル）で粉砕し、平均粒径が350 μ m及び嵩密度が0.15g/cm³の粉砕粉を得、次いでこの粉砕粉の表面に無電解銅メッキにより、該粉砕粉に対して40重量%の銅の被膜を被覆したフィラー材を得た。

【0012】実施例2

実施例1で得た粉砕粉の表面に無電解ニッケルメッキにより、該粉砕粉に対して35重量%のニッケルの被膜を*

* 被覆したフィラー材を得た。

【0013】実施例3

実施例1で得た粉砕粉の表面に無電解銀メッキにより、該粉砕粉に対して30重量%の銀の被膜を被覆したフィラー材を得た。

【0014】実施例4

実施例1で得た膨張黒鉛成形体を実施例1で用いた粉砕機で粉砕し、平均粒径が980 μ m及び嵩密度が0.17g/cm³の粉砕粉を得、次いでこの粉砕粉の表面に無電解銅メッキにより、該粉砕粉に対して40重量%の銅の被膜を被覆したフィラー材を得た。

【0015】比較例1

実施例1で得た粉砕粉の表面に無電解銅メッキにより、該粉砕粉に対して20重量%の銅の被膜を被覆したフィラー材を得た。

【0016】比較例2

実施例1で得た粉砕粉をそのままフィラー材とした。

【0017】比較例3

実施例1で出発原料として用いた中国産天然鱗状黒鉛の表面に無電解銅メッキにより、該天然鱗状黒鉛に対して40重量%の銅の被膜を被覆したフィラー材を得た。

【0018】次に上記の各実施例及び各比較例で得たフィラー材を、フェノール樹脂（日立化成工業（株）製、商品名CP-J2000）中に20重量%となるように添加し、ヘンシェルミキサーで5分間混合した後、厚さが1mmの金型中で150℃で10分間加熱硬化させ、試験体を作製した。この試験体について、外観の観察、体積固有抵抗値及び熱伝導率を測定した。この結果を表1に示す。なお外観は目で形状の変化を観察し、体積固有抵抗値はJIS K6911に従ってアドバンテスト社製デジタルマルチメータを用いて測定し、また熱伝導率は京都電子工業（株）製の自動熱伝導率測定機を用いて測定した。

【0019】

【表1】

表 1

	外 観	体積固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	熱伝導率 W/m K
実施例1	良 好	3.0×10^0	4.7
実施例2	良 好	3.6×10^0	4.4
実施例3	良 好	3.2×10^0	5.0
実施例4	良 好	1.6×10^1	3.8
比較例1	良 好	1.8×10^4	2.0
比較例2	良 好	2.0×10^4	1.9
比較例3	良 好	10^8 以上	0.4

【0020】表1から、実施例のフィラー材は、比較例のフィラー材に比較して、同じ量をフェノール樹脂中に配合したときに良好な導電性と熱伝導性が得られることが示される。

【0021】

【発明の効果】請求項1及び2における方法により得られるフィラー材は、少量の添加で有効な特性付与効果（導電性、熱伝導性等に優れること）が期待できるフィ

(4)

特開平 10-53407

5

6

ラー材である。請求項 3 における方法により得られるフ
ィラー材は、請求項 1 又は 2 の効果を奏し、特に導電
性、熱伝導性に優れるフィラー材である。請求項 4 にお*

* けるフィラー材は、少量の添加で有効な特性付与効果
(導電性、熱伝導性等に優れること) が期待できるフィ
ラー材である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 0 9 C 3/06

識別記号

P B T

庁内整理番号

F I

C 0 9 C 3/06

技術表示箇所

P B T